

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-206657

(43)Date of publication of application : 01.12.1983

102

(51)Int.Cl.

C08L 35/06

C08L 51/04

(21)Application number : 57-089244

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.05.1982

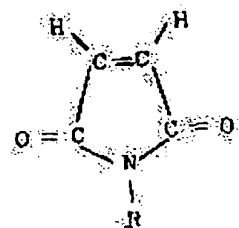
(72)Inventor : CHIBA TAKASHI  
YAGI NORIO  
MIURA TETSUJI

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition for molding having improved molding properties, heat resistance, and impact resistance, obtained by blending a thermoplastic copolymer comprising a maleimide compound as an essential component with a specific graft copolymer having the compatibility with the copolymer in a specified ratio.

CONSTITUTION: (A) A thermoplastic copolymer comprising (i) 30W90wt% aromatic vinyl monomer (preferably,  $\alpha$ -methylstyrene and styrene), (ii) 5W40wt% vinyl cyanide monomer (preferably acrylonitrile) and (iii) 2W65wt% maleimide compound (preferably maleimide, etc.) shown by the formula (R is H, 1W15C alkyl, etc.) is blended with (B) a graft copolymer obtained by subjecting 100pts.wt. mixture consisting of (v) 5W90wt% component i, 5W40wt% component ii, and 5W80wt% (meth)acrylic acid ester monomer (preferably methyl acrylate, etc.) to emulsion polymerization in the presence of (iv) 30W350pts.wt. conjugated diolefin rubber in a weight ratio of the component A to the component B of (50:50)W (95:5).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—206657

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 35/06  
51/04

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7142—4 J

7167—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57—89244

⑰ 出 願 昭57(1982)5月26日

⑱ 発 明 者 千葉尚

町田市旭町3—5—1電気化学  
工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 八木則夫

町田市旭町3—5—1電気化学

工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 三浦哲二

町田市旭町3—5—1電気化学

工業株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4  
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 井上雅生

CTA ?  
Solvent ?

明 細 書

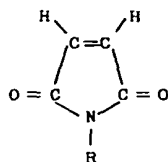
1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 以下に示す共重合体(A)および(B)の混合物からなり、(A)と(B)との重量割合が、50 : 50 ~ 95 : 5の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物。

(A)芳香族ビニル単量体30~90重量%、ビニルシアン単量体5~40重量%および一般式



(式中、Rは水素、又は炭素数1~15のアルキル、シクロアルキル、もしくは芳香族残基を表わす。)で表されるマレイミド化合物2~65重量%から得られる熱可塑性共重合体。

(B)共役ジオレフィン系ゴム30~350重量部の存在下、芳香族ビニル単量体5~90重量%、ビニルシアン単量体5~40重量%、およびメタクリル酸

エステル単量体及び/又はアクリル酸エステル単量体5~80重量%からなる単量体混合物100重量部を乳化共重合させたグラフト共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性および耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、(A)芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体およびマレイミド化合物から得られる熱可塑性共重合体と、(B)共役ジオレフィン系ゴムの存在下、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体およびメタクリル酸エステル単量体からなる混合物を共重合させて得られるグラフト共重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

従来からブタジエンゴム、スチレン—ブタジエンゴム(SBR)などのゴム状重合体にスチレンとアクリロニトリルとの混合物をグラフト共重合させたいわゆるABS樹脂が知られている。これは加工性と耐衝撃性にすぐれた特性を有することから、主として射出成形用に使われているが、耐熱性、例えば熱変形温度(軟化温度)が低く、加熱収縮

が大きいなどの欠点があり、例えば自動車部品用途などにおいて、耐熱性の改善が要求され、いろいろな改善方法が提案されている。

例えばABS樹脂を製造する際に、スチレンの一部又は全部を $\alpha$ -メチルスチレンとする方法がある(特公昭35-18194号)。又、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチルからなる混合物を乳化重合させて得られる熱可塑性共重合体と共役ジオレフィン系ゴムの存在下に、スチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチルからなる混合物を乳化重合させて得られるグラフト共重合体とからなる樹脂組成物(特公昭46-37415)などが提案されている。

これらの樹脂組成物は、いずれもスチレンおよびアクリロニトリルを主成分とする合成樹脂に比し、 $\alpha$ -メチルスチレンを含有するため耐熱性は多少改善されるが、成形物とした場合、120℃以上の高温に曝されると、成形物に収縮やそり等の変形が生じるなど未だ不充分である。

さらに耐熱性を向上させるため、芳香族ビニル

脂肪酸石けん、および不均化ロジン酸石けんが使われる。通常ゴムラテックスのpHは、アルカリ性を示し、グラフト乳化共重合はアルカリ性雰囲気で行われる。ところが前記グラフト鎖にN-芳香族置換マレイミドを配合した場合、N-芳香族置換マレイミドはアルカリ性で容易に加水分解し、酸性物質であるN-芳香族置換マレアミン酸、もしくはマレイン酸を生成しやすく、そのため、脂肪酸石けんもしくは、不均化ロジン酸石けんの乳化力が低下し、乳化が破壊され易く、乳化グラフト重合を工業的に製造することは困難である。したがって、N-芳香族置換マレイミドをグラフト鎖に含み、かつ、耐衝撃性の改善効果の大きいグラフト共重合体を工業的に得ることは従来困難であった。そこでN-芳香族置換マレイミドの加水分解の受けやすさを改善し、かつ、熱可塑性共重合体とグラフト共重合体との相溶性を解決するため、共役ジオレフィン系ゴム1~20重量部の存在下、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体および無置換マレイミドからなる単量体混合物100

単量体、ビニルシアン単量体にN-芳香族置換マレイミドを配合させた共重合体と、共役ジオレフィン系ゴムの存在下、芳香族ビニル単量体およびビニルシアン単量体を共重合させて得られるグラフト共重合体とからなる樹脂組成物が提案されている。また、グラフト共重合体のグラフト鎖にもN-芳香族置換マレイミドを配合させた樹脂組成物も提案されている(U.S.P.3652726)。しかし、前者においてはN-芳香族置換マレイミドの比率が増加するに従い、得られる樹脂組成物の耐熱性は向上するがマレイミド配合共重合体とグラフト共重合体との相溶性が悪化し、そのため耐衝撃性が低下し、ゴム強化樹脂としての優れた特性が損われる欠点がある。又、一般にグラフト共重合体は粒径、ゲル化度及びグラフト率の制御のしやすさにより、乳化グラフト共重合法が採用されており、さらに十分な耐衝撃性を得るには重量平均粒子径が0.2 $\mu$ 以上の共役ジオレフィン系ゴムラテックスを使用せねばならず、このような粒径を有するゴムラテックスの乳化剤としては、もっぱら

重量部を重合させる方法、すなわち、2種類の樹脂を混合する必要がない1段グラフト法も提案されている(特開昭47-6891)。ここで芳香族ビニル単量体としては、もっぱらスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンが使用されており、耐熱性の面から $\alpha$ -メチルスチレンの使用割合を高めるのが好ましいが、 $\alpha$ -メチルスチレンは共役ジオレフィン系ゴムへグラフト重合し難いため、 $\alpha$ -メチルスチレンを連続分括添加しなければ、耐衝撃性が改善されない。ところが無置換マレイミドは粉末状であって $\alpha$ -メチルスチレンおよびビニルシアン単量体への溶解性が乏しいため、 $\alpha$ -メチルスチレン、及びビニルシアン単量体と共に無置換マレイミドを連続分括添加することは困難であり、無置換マレイミドのみを別途一括添加すると、生成する共重合体の組成分布が不均一になり、耐衝撃性は改善されない。したがって $\alpha$ -メチルスチレンを共役ジオレフィン系ゴムへグラフト化することは困難で、よりグラフト共重合しやすいスチレンを芳香族ビニル単量体として使わざるをえない。

しかし、 $\alpha$ -メチルスチレンの全量をスチレンに置きかえても、耐衝撃性の改善が不十分なばかりでなく、無置換マレイミドの耐熱性向上効果がスチレンの使用により相殺されてしまう欠点がある。

このように耐熱性および耐衝撃性共に満足する樹脂成形物は未だ開発されていない。

本発明者は、鋭意検討の結果、マレイミド化合物を必須成分として含む熱可塑性共重合体とこれに相溶性の良いグラフト共重合体を探索し、以下述べる成形性、耐熱性および耐衝撃性の共に優れた成形用熱可塑性樹脂組成物を開発したものである。

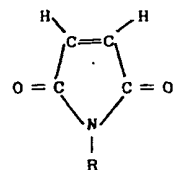
すなわち、本発明は、芳香族ビニル単量体30～90重量%、ビニルシアン単量体5～40重量%およびマレイミド化合物2～65重量%から得られる共重合体(A)50～95重量部と、共役ジオレフィン系ゴム30～350重量部の存在下、芳香族ビニル単量体5～90重量%、ビニルシアン単量体5～40重量%、およびメタクリル酸エステル及び/又はアクリル酸エステル単量体5～80重量%からなる単量

体混合物100重量部を共重合させたグラフト共重合体(B)50～5重量部とからなる樹脂組成物である。

以下、本発明の構成要件について分説する。

本発明の熱可塑性共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)における芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレンのような銅鎖アルキル置換スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、*o*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレンのような核アルキル置換スチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリブロムスチレン、テトラブロムスチレン等のハロゲン化スチレン及び*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、特に好ましくは、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンであり、耐熱性を高くするために、なるべく $\alpha$ -メチルスチレンの使用量をスチレンに比べて高めるのが好ましい。

つぎに本発明の熱可塑性共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)におけるビニルシアン単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、



(式中、Rは水素、又は炭素数1～15のアルキル、シクロアルキル、もしくは芳香族残基を表わす。)で示されるものであり、たとえばマレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-*tert*-ブチルマレイミド、*N*-イソプロピルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-ナフチルマレイミド、*N*-*o*-クロルフェニルマレイミド等が挙げられるが、特に好ましくは、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等である。

グラフト共重合体(B)におけるメタクリル酸エステル単量体及び/又はアクリル酸エステルは乳化重合時のアルカリ性下においても耐加水分解性に優れ、かつ芳香族ビニル単量体およびビニルシアン単量体に対する溶解性が良好なため、芳香族ビニル単量体およびビニルシアン単量体と共に分割添加することでもでき、所望のグラフト鎖組成を容易に得ることができる。さらにこのようにして得られるグラフト共重合体(B)と熱可塑性共重合体(A)との相溶性が意外なほど大幅に改善され、したがって耐衝撃性も大きく向上し、耐熱性および耐衝撃性ともに優れた樹脂組成物を容易に得ることができた。

本発明の熱可塑性共重合体(A)に使用されるマレイミド化合物は、一般式

本発明のグラフト共重合体(B)におけるメタクリル酸エステル単量体及び/又はアクリル酸エステル単量体としては、メタクリル酸アルキル、メタ

クリル酸シクロアルキル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アルキル、アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸アリルが挙げられ、アルキルの例として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒープチル、2-エチルヘキシル、メトキシメチル、ヒドロキシメチル等が挙げられ、シクロアルキルの例として、シクロヘキシル、シクロペンチル等が挙げられ、アリルとしてフェニル、p-メトキシフェニル、ナフチル等が挙げられる。特に好ましくはメタクリル酸メチル又はアクリル酸メチルである。メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルは勿論いずれか一方のみでも両者を併用しても良い。

本発明のグラフト共重合体(b)の製造に使用される共役ジオレフィン系ゴムとしては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、50重量%以上のブタジエンとスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルエステル、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などとの共重合ゴムが用いられる。

合体がもろくなり、成形性、寸法安定性が著しく悪くなる。

本発明のグラフト共重合体(b)におけるグラフト鎖組成は、熱可塑性共重合体(a)との相溶性が最適になるように、熱可塑性共重合体(a)の組成に応じて変化させるべきである。具体的には、グラフト鎖単量体組成が芳香族ビニル単量体：ビニルシアン単量体：メタクリル酸エステル単量体及び／又はアクリル酸エステル単量体＝5～90：5～40：5～80（重量%）、特に10～80：10～30：5～70の範囲が好ましい。芳香族ビニル単量体の使用量が5%未満であると、成形性、寸法安定性が良好でなく、90重量%超のとき、耐熱性が良好でない。ビニルシアン単量体の使用量が5重量%未満であると耐衝撃性および耐油性の改善が不十分である。

アクリル酸エステル単量体及び／又はメタクリル酸エステル単量体の使用量が5重量%より少ければ、熱可塑性共重合体(a)との相溶性改善効果が乏しく、80重量%をこえると、熱可塑性共重合

体(a)の単量体組成は、芳香族ビニル単量体：ビニルシアン単量体：マレイミド化合物＝30～90：5～40：2～65重量%が好ましく、特に50～80：10～30：3～50重量%が好ましい。芳香族ビニル単量体の使用量が30重量%未満のとき、成形性、寸法安定性が良好でなく90重量%超のとき、耐熱性の向上効果が現われず、特に芳香族ビニル単量体として、 $\alpha$ -メチルスチレンを使用した場合、未反応 $\alpha$ -メチルスチレンが樹脂中に多量に残存して、耐熱性を低下させる。ビニルシアン単量体の量が5重量%未満のとき、耐衝撃性及び耐油性の改善が不十分である。又、 $\alpha$ -メチルスチレンを高い重合度（分子量）、重合率および重合速度で共重合させるにはビニルシアン単量体を5重量%以上使用する必要がある。40重量%をこえると、耐熱性が低下し、さらに樹脂の成形時に着色が発生しやすく、成形品的美観が著しく損われる。マレイミド化合物の使用量が2重量%未満ならば、耐熱性の向上効果が小さすぎ、70重量%をこえると共重

体(a)との相溶性改善効果が却って低下するばかりでなく、成形時に解重合しやすくなり、又グラフト乳重合時のラテックスの安定性が著しく損われてくる。

本発明のグラフト共重合体(b)において、共役ジオレフィン系ゴムとグラフト鎖単量体との使用割合は、グラフト鎖単量体100重量部当り、共役ジオレフィン系ゴム30～350重量部、とりわけ50～200重量部が好ましい。共役ジオレフィン系ゴムの使用量が350重量部より多くなると、耐衝撃性の改善が不十分となり、また30重量部より少ないと耐熱性が低下するので好ましくない。

本発明の熱可塑性共重合体(a)は重合開始剤の存在下、窒素等の不活性気体で酸素を実質的に除去した後、30～150℃の温度において塊状重合、溶液重合、懸濁重合、および乳化重合等の方法で製造することができるが、特に懸濁重合、乳化重合で製造するのが好ましい。懸濁重合に使用できる懸濁安定剤として、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、

ゼラチン、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ベントナイト、タルク等が挙げられる。乳化重合法に使用できる乳化剤としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウムのような脂肪酸石けん、不均化ロジン酸カリウム、ラウリル硫酸カリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような有機スルホン酸塩等が挙げられるが、中性附近のpH、好ましくはpH 4~8で重合できる有機スルホン酸塩が特に好ましい。脂肪酸石けんおよび不均化ロジン酸石けんを使う場合は耐加水分解安定性の面から使用できるマレイミド化合物は無置換マレイミドに限られる。懸濁重合法もしくは乳化重合法に使用できる重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、過酸化ジ-*n*-ブチル、*n*-ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過硫酸アンモニウムのような過酸化物触媒、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ触媒およびホルムアルデヒド、スルホキ

フト共重合を効果的に行うため、連続分括添加が最も好ましい。重合温度は30~80℃、特に50~75℃程度が好ましい。懸濁重合法に使用できる懸濁安定剤として、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ゼラチン、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ベントナイト、タルク等が挙げられる。乳化重合法に使用できる乳化剤としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウムのような脂肪酸石けん、不均化ロジン酸カリウム、ラウリル硫酸カリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような有機スルホン酸塩等が挙げられる。懸濁重合法もしくは乳化重合法に使用できる重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、過酸化ジ-*n*-ブチル、*n*-ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過硫酸アンモンのような過酸化物触媒、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ触媒、およびホルムアルデヒドスル

シル酸塩、*L*-アスコルビン酸、ブドウ糖等の還元剤、硫酸第一鉄、塩化コバルトのような金属塩、ピロリン酸もしくはエチレンジアミン4酢酸2ナトリウムのようなキレート剤を併用するレドックス触媒等が挙げられる。

芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体およびマレイミド誘導体からなる単量体の混合物は全量もしくは一部を分割添加してもよく、重合の開始時に一括添加してもよい。

本発明のグラフト共重合体(B)は塊状・懸濁重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合等の方法で製造することができるが、特にゴム粒径の制御のしやすさ、グラフト効率の良好さなどから乳化重合法が好ましい。良好な耐衝撃性改善効果を得るため、乳化重合に使用される共役ジオレフィン系ゴムラテックスの平均粒径は0.2 $\mu$ ~1 $\mu$ 、ゲル含有率75%（重量基準）以上のものが好ましい。また、グラフト鎖単量体の添加方法には一括添加、一部のみ分割添加および全グラフト鎖単量体の連続分括添加等の方法があるが、ゴム幹重合体へのグラ

ホキシル酸塩、*L*-アスコルビン酸、ブドウ糖等の還元剤、硫酸第一鉄、塩化コバルトのような金属塩、ピロリン酸、もしくはエチレンジアミン4酢酸2ナトリウムのようなキレート剤を併用するレドックス触媒等が挙げられる。

本発明の熱可塑性共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)の重合に際し、ノルマルデシルメルカブタン、*n*-ドデシルメルカブタン、ノニルメルカブタン、ギサントゲンジスルフィドのような硫黄化合物、テルペン、テトラヒドロナフタレン、9、10-ジヒドロアンスラセンのような炭化水素化合物等の連鎖移動剤を使用してもよい。

その他の重合条件については公知の条件を準用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の耐熱性および耐衝撃性は熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)の混合比によっても左右される。たとえば共重合体(A)の割合が高くなる程耐熱性および成形性（流動性）に優れるが、耐衝撃性に乏しくなる傾向がある。従って所望の耐熱性および耐衝撃性に

じて適宜に混合比を選択すればよいが、本発明の目的を最も効果的に達成するためには、熱可塑性共重合体(A):グラフト共重合体(B)=50~95:50~5(重量比)、とりわけ70~90:30~10の割合で混合するのが好ましい。混合はそれ自体公知の方法で行えばよい。たとえば熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)のそれぞれをラテックス状態で混合した後、塩析して凝固したものを乾燥してから使用してもよい。又熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)のそれぞれの粉末あるいはペレットをロール、スクリーン、パンバリーミキサー、ニーダー、ヘンシェルミキサーなどで混練したのち使用に供してもよい。なお必要に応じて、混合に際し、常用の安定剤、顔料、充てん剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線安定剤などの添加剤を添加してもよい。

本発明の樹脂組成物は、機械的性質、特に従来ABS樹脂では達成できなかった優れた耐熱性と同時に耐衝撃性に優れ、射出成形、押出成形用途に適しており、又耐衝撃性および高温におけるク

リーブ抵抗および歪抵抗を必要とする多くの用途に使用できる。たとえば、比較的長時間高熱処理しなければならない医療器具、インストルパネル、メーターフード等の自動車用途、壁部及び表面用パネル材もしくは被覆材等の鉄道車輛又は船舶用途、端子板、ヘッドライヤーケース、オーブントースター等の電気製品用途、ポットおよび加温器のノズル、クリーンヒーターのファン等の熱器具用途などがあげられる。

なお、本発明の樹脂組成物をポリ塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンスルフィド等の樹脂にブレンドして成形に供することもできる。たとえばポリカーボネートのメッキ密着性を高めると共に成形性を向上させ、ポリ塩化ビニルの耐熱性、および耐衝撃性を改良し、ポリアミド、ポリエステル等の結晶性ポリマーの収縮率を少なくし、又、ポリフェニレンオキ

シドおよびポリフェニレンスルフィドの成形性を改良する。

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するがこれらは、本発明の範囲を限定するものではない。なお実施例記載の部及び%はことわりのない限りいずれも重量基準で示したものである。

#### 実施例1

##### (A)熱可塑性共重合体の製造

窒素置換した重合容器中に、 $\alpha$ -メチルステレン70部、マレイミド5部、アクリロニトリル15部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの20%水溶液125部、塩化カリウム0.05部、セードデシルメルカプタン0.5部及び水213部を仕込み、70℃に昇温させた後、過硫酸カリウム1%水溶液6.7部を添加し重合を開始した。また6時間後にも過硫酸カリウム1%水溶液3.3部を添加した。重合開始より1時間後よりアクリロニトリル10部を6時間かけて定量ポンプを用いて重合系中に添加した。重合を10時間で停止し、最終重合率97.3%のラテックスを得た。

##### (B)グラフト共重合体の製造

ポリブタジエンラテックス114部(ポリブタジエン固形分濃度35%、平均粒径350nm、ゲル含量87%)、水150部、脂肪酸カリウム1部、硫酸第一鉄0.004部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム0.01部及びホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート0.2部を重合容器に仕込み、50℃の温度でかく拌しながら第1表に示す組成の単量体組成物60.5部にセードデシルメルカプタン0.48部、ジクミルパーオキシド0.12部を溶解させた混合物を5時間かけて連続分添した。分添終了後、65℃に加熱しさらに1時間重合させ、グラフト共重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは、良好な乳化状態を示し、1ヶ月以上放置しておいても、析出物や着色の発生がなく、勿論クリーム化現象もおこらなかった。

以上のようにして得た熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)とを固形分換算で熱可塑性共重合体(A)60部対グラフト共重合体40部になるようにラテックスブレンドし、塩析、分離、乾燥して

樹脂組成物を得た。試験結果を第1表に示した。

サンプルの製造及び測定は次の方法によった。

(1) プレス成形：250℃の温度、150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間プレスした後、20分間冷却して、70×130×3mmの板状成形物を得た。

(2) 軟化点：プレス成形板から10×10×3mmの板を切りとり90℃で20時間アニールした後、JIS K-6870に準拠してピカット軟化点を測定した。耐熱性の目安とした。

(3) 耐衝撃性：DIN 53453に準拠してダインスタット衝撃値を測定した。

(4) 熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との相溶性：DSC(示差走査熱量分析)によって、昇温速度20℃/minで20℃からスタートし300℃まで昇温し、その温度範囲におけるT<sub>g</sub>(ガラス転移温度)を測定した。相溶性の良いものは1個のT<sub>g</sub>を示し、相溶性の悪いものはグラフト共重合体(B)のT<sub>g</sub>と熱可塑性共重合体(A)のT<sub>g</sub>の2つのT<sub>g</sub>を示す。

第1表

実験例	グラフト鎖組成(%)			軟化点 (℃)	衝撃値 (kg/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> (℃)
	スチレン	アクリロ ニトリル	メタクリル 酸メチル			
1※	85	15	0	129	9	109,145
2※	75	25	0	129	9	111,145
3※	60	40	0	128	13	114,145
4	55	25	40	129	20	131
5	20	10	70	128	21	132

(註) ※は比較のための示例である。

グラフト共重合体(B)の製造において、スチレン及びアクリロニトリルと共にメタクリル酸メチルをグラフト共重合させることにより、マレイミド含有共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との相溶性が大幅に改善され、その結果、耐衝撃性も大きく向上したことが明瞭である。

#### 実施例2

##### (A) 熱可塑性共重合体の製造

窒素置換した重合容器中に、ドデシルベンゼン

スルホン酸ナトリウムの20%水溶液125部、硫酸第一鉄0.005部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム0.01部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート0.3部及び水230部を仕込み、60℃に保温した後、第2表に示す単量体組成物100部に、ドデシルメルカプタン0.3部、及びジクミルパーオキシド0.3部を溶解させた混合物を5時間かけて連続分添し、さらに75℃で3時間反応させた。

グラフト共重合体(B)は第2表の単量体組成物を用い実施例1と同様に重合し、同じブレンド比で析出し、その結果を第2表に示した。

#### 実施例3

##### (A) 熱可塑性共重合体の製造

単量体組成をα-メチルスチレン66%、N-メチルマレイミド10%、アクリロニトリル24%に変更した以外は実験例7と同様に重合した。

##### (B) グラフト共重合体

ポリブタジエンラテックス93部(ポリブタジエン固形分濃度54%、平均粒径250nm、ゲル含量73

%)、水190部、硫酸第一鉄0.004部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム0.01部及びホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート0.15部を重合容器に仕込み、50℃の温度でかく拌しながらスチレン30部、アクリロニトリル10部、アクリル酸メチル10部、ドデシルメルカプタン0.4部及びジクミルパーオキシド0.15部からなる混合物を5時間かけて連続分添した。分添終了後65℃でさらに1時間重合させた。

第3表に示す割合で熱可塑性共重合体(A)とグラフト共重合体(B)とをラテックスブレンドし、その結果を第3表に示した。

#### 実施例4

実験例8の樹脂組成物とポリカーボネート(帝人化成社製品バンライトK-1300W)とを種々の割合でブレンドし、ベント付押出機により押出し、ペレット化し、これを射出成形して物性を測定した。結果を第4表に示した。



第 3 表

実験例	ブレンド重量比		軟化点 (℃)	衝撃値 ( $Kg/cm^2$ )	T <sub>g</sub> (℃)
	共重合体(A)	共重合体(B)			
14※	100	0	139	13	140
15	80	20	133	13	134
16	60	40	120	21	121
17	20	80	110	30	108

(註) ※は比較のための示例である。

第 2 表

実験例	単 量 体 組 成    %						軟化点 (℃)	衝撃値 ( $Kg/cm^2$ )	T <sub>g</sub> (℃)
	共 重 合 体 (A)			共 重 合 体 (B)					
	$\alpha$ -MeSt	N- $\phi$ -ML	AN	St	AN	MMA			
6※	70	0	30	70	30	0	114	23	118
7※	70	5	25	70	30	0	124	16	110、136
8	70	5	25	40	25	35	123	23	124
9※	66	10	24	70	30	0	129	12	110、143
10	66	10	24	2	55	20	128	22	130
11※	60	20	20	70	30	0	136	7	109、149
12	60	20	20	40	25	35	137	19	139
13	60	20	20	20	10	70	136	16	138

(註) 1.  $\alpha$ -MeSt     $\alpha$ -メチルスチレン  
          N- $\phi$ -ML    N-フェニルマレイミド  
          AN            アクリロニトリル  
          MMA            メタクリル酸メチル

2. ※は比較のための示例である。

第 4 表

実験例	ブレンド重量比		軟化点 (℃)	アイゾット衝撃強度 ( $Kg \cdot cm/cm \cdot ノッチ$ )	MPL ( $g/10分$ )
	樹脂組成物	ポリカーボネート			
18	100	0	123	13	4.1
19	85	15	127	17	3.8
20	70	30	130	26	3.6

(註) アイゾット衝撃強度: ASTM法 D256-56

(1/4 インチ、20℃の値)。

MPL(流動性試験): ASTM法 D-1238

(250℃、荷重5 $Kg$ の値)。